

PAT-NO: JP356033032A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 56033032 A

TITLE: MATERIAL HAVING WATER ABSORBING AND
WATER-HOLDING
CAPACITY

PUBN-DATE: April 3, 1981

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KITAMURA, SHUJI

WATANABE, MASASHI

NAKAYAMA, MICHIHIRO

ODA, YASUHIRO

KONDO, HIROSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|----------------------|---------|
| SUMITOMO CHEM CO LTD | N/A |

APPL-NO: JP54109528

APPL-DATE: August 27, 1979

INT-CL (IPC): B01J020/26, B01J020/28

US-CL-CURRENT: 29/894.381, 264/126

ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent falling of water absorbing substance from the base material at the time of absorbing water, by using the water absorbing and water-holding material uniformly mixed and dispersed the water absorbing macromolecule in soft resin or rubber.

CONSTITUTION: Water absorbing macromolecule, such as macromolecule electrolyte, containing pulverized carboxylate of about $\leq 100\mu$; mean grain diameter, is uniformly dispersed and mixed in the soft resin, such as ethylene-vinyl acetate copolymer or rubber, such as ethylene-propylene copolymer, by the mechanical method and the material having water absorbing and water-holding capacity, is manufactured. Elasticity of the base material and water absorbing material, coexists well even when the water is

absorbed and the
water absorbing material is not fallen off from the base material by
using thus
produced material.

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&Japio

⑯ 日本国特許庁 (JP)
⑰ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭56—33032

⑩ Int. Cl.³
B 01 J 20/26
20/28

識別記号

府内整理番号
7203—4G
7203—4G

⑬ 公開 昭和56年(1981)4月3日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

④ 吸水性および保水性材料

② 特願 昭54—109528
② 出願 昭54(1979)8月27日
⑦ 発明者 北村周治
茨木市舟木町7—3
⑦ 発明者 渡辺正支
茨木市新中条町8番11号116
⑦ 発明者 中山道広

大阪市大正区泉尾2丁目3番6
—101
⑦ 発明者 小田康博
高槻市玉川1丁目26番地
⑦ 発明者 近藤洋
高槻市東城山町11—20
⑦ 出願人 住友化学工業株式会社
大阪市東区北浜5丁目15番地
⑦ 代理人 弁理士 木村勝哉 外1名

明細書

1. 発明の名称

吸水性および保水性材料

2. 特許請求の範囲

(1) 微粉状の吸水性高分子を軟質樹脂又はゴム中に均一に分散せしめたことを特徴とする吸水性および保水性材料。

(2) 吸水性高分子がカルボン酸塩を含む高分子電解質である特許請求範囲1記載の吸水性および保水性材料。

(3) 高分子電解質がビニルエステル(X)とエチレン系不飽和カルボン酸またはその誘導体(Y)を主成分として

$$X : Y = 20 : 80 \sim 80 : 20$$

なる範囲のモル比で構成される共重合体のケン化物である特許請求の範囲2記載の吸水性および保水性材料。

(4) 高分子電解質がポリビニルアルコールアクリル酸塩グラフト共重合体である特許請求の範囲2記載の吸水性および保水性材料。

(5) 軟質樹脂がエチレン共重合体および塩化ビニル重合体である特許請求の範囲1記載の吸水性および保水性材料。

(6) 吸水性高分子の平均粒径が100μ以下である特許請求の範囲1記載の吸水性および保水性材料。

2. 発明の詳細な説明

本発明は軟質樹脂又はゴムに吸水性高分子を均一に混合せしめた吸水性および保水性材料に関するものである。

軟質樹脂又はゴムは疎水性の材料であり、これらの基材に吸水性および保水性を付与させようという要請があった。

このためにこれまでに種々の方法が提案されている。

たとえば、基材の表面を化学的に処理して親水性を高める方法、吸水性物質を基材の表面に塗布したり混合含有せしめる方法などが知られている。

なかでも吸水性物質を用いる方法は比較的実

施が容易であり、基材に吸水性物質を混合せしめることを特徴とする吸水性および保水性の付与方法についてはすでに特開昭53-91086に示されている。

しかしながら吸水性高分子はその吸水能力が基材よりも高いが故に自ら吸水して膨張し、基材から分離してしまうという問題点があった。より詳細に述べれば水に接した基材の表面近くにある吸水性高分子は吸水によって体積膨張をおこし、基材表面から脱落する。

このような現象は表面から内部へと順次に発生し、全ての吸水性高分子が基材から分離脱落するまで続く。そのため、基材の表面は荒れるばかりでなく吸水性物質の脱落とともに基材の保水性と吸水性は消失してしまうので目的を達することができない。

本発明者らは、かかる欠点のない吸水性および保水性材料について鋭意研究した結果、平均粒径100μ以下の微粉状の吸水性高分子を軟質樹脂およびゴム中に均一に分散せしめることに

(3)

よって本発明の目的とする吸水性および保水性材料をうることに成功した。

本発明は軟質樹脂およびゴムを用いること、^上_下微粉状の吸水性高分子を用いることを必須項目としている。

吸水時の吸水性高分子の脱落をこの必須項目を満たすことによって防止できることは全く予期できないことであった。その理由は明らかではないが、軟質樹脂およびゴムの弾性と微粉状吸水性高分子の吸水後の弾性がうまくバランスしあうことによって両者が同一基材中に共存し、分離、脱落に至らないものと思われる。

本発明に用いられる吸水性高分子は自重の50倍以上の純水を吸収しうる高吸水性であることが望ましい。50倍より低い吸水性高分子を用いれば吸水性および保水性材料としての性能において劣り、好ましくない。

また、その粒度は出来るだけ小さいほうが望ましく粒度が小さいほど吸水時における吸水性高分子の脱落がない良好な材料を得ることが出

(4)

来る。

すなわち微粉状吸水性高分子の平均粒径が100μをこえることは好ましくなく、50μ以下であることがより望ましい。本発明に用いられる吸水性高分子は高分子電解質を物理的又は化学的に架橋せしめたものであり、たとえばでんぶん／アクリル酸ソーダグラフト共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体の塩、ポリアクリル酸ソーダ架橋体、ポリビニルアルコール／アクリル酸塩グラフト共重合体、ビニルエステル／エチレン系不飽和カルボン酸またはその誘導体のケン化物などをあげることができる。

なかでもカルボン酸塩をふくむ高分子電解質である吸水性高分子は吸水倍率が高くかつ吸水後の強度にもすぐれているのでこれを用いることが望ましい。

とくにビニルエステル(X)とエチレン系不飽和カルボン酸またはその誘導体(Y)を主成分として

X : Y = 20 : 80 ~ 80 : 20

なる範囲のモル比で構成される共重合体のケン

(5)

化物およびポリビニルアルコール／アクリル酸塩グラフト共重合体はことに吸水後の強度が高く、本発明の吸水性および保水性材料の吸水時の剛性を高める上で役立つ。

本発明において用いられる軟質樹脂は、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体のケン化物、エチレンーイソブチレン共重合体、エチレンーアクリル酸塩共重合体、塩化ビニル重合体及び塩化ビニル共重合体などである。

またゴムとしてはエチレンープロピレン共重合体、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレンーブタジエン共重合体、アクリルニトリルーブタジエン共重合体、天然ゴムなどである。

本発明の保水性および吸水性材料は微粉状吸水性高分子と軟質樹脂又はゴムとを機械的な方法によって均一に分散混合することによって製造される。

たとえばロール混練、バンパリー混練、ダブルメージ型スクリューなどを備えた押出機混練^上_下

(6)

いかい機混練などが本発明に適用しうる機械的な分散混合法としてあげられる。

本発明の保水性および吸水性材料は止水剤、結露防止壁材、医療衛生材などに用いることができる。

本発明においては、必要に応じて着色剤、発泡剤、架橋剤、充填剤などを混合して使用してもよい。

以下に実施例をあげて本発明を更に詳細に説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、実施例中の吸水率および保水率は、それぞれ次の如き定義および試験法に基づくものである。

$$\text{吸水率} (\%) = \frac{\text{吸水した基材の重量}}{\text{乾燥した基材の重量}}$$

$$\text{保水率} (\%) = \frac{\text{吸水した基材を300メッシュの金網に包み100Gで10分間遠心分離を行なったとの吸水率}}{\text{吸水した基材を300メッシュの金網に包み100Gで10分間遠心分離を行なったとの吸水率}}$$

(7)

て、ロール混練によって室温で約10分間混合した。ついで100℃でプレス成形することによって1mm厚の試験片をえた。

この試験を水中浸漬したのち吸水性、保水性形状の変化を求めた。(第1表)

第1表

| | 本発明 | 対照 |
|-----------|--------|---------------|
| 吸水性高分子の粒度 | 100μ以下 | 100μ以上 |
| 吸水率 (g/g) | 30 | 5 |
| 保水率 (g/g) | 25 | 4 |
| 形状 | 均一に膨潤 | 表面から吸水性高分子が脱落 |

第1表から明らかなように100μ以下の微粉状高分子を用いた場合には均一な膨潤体がえられた。

一方100μをこえる粒度の場合には吸水時に表面から吸水性高分子が脱落するという欠

(9)

実施例1

酢酸ビニル0.7モルとアクリル酸メチル0.5モルおよび架橋剤としてエチレングリコールジアクリレート0.03モルおよび重合開始剤としてベンゾイルペルオキシド0.02モルを混合し、これを分散安定剤として部分ケン化ポリビニルアルコール3gとNaCl10gを含む水300ml中に分散せしめ65℃で6時間懸濁重合せしめた。

次いで上記共重合体10gを200mlのメタノール中に分散し、40%NaOH水溶液40mlを添加し、60℃で5時間ケン化した。

ケン化度は約91モル%であった。得られた吸水性高分子は直径20~200μの球状であり、水に不溶性で550倍の吸水率をもつている。

分けによって100μ以上と以下の2種類の粒度に分別した。エチレン-酢酸ビニル共重合体(エバテート® R-5011 住友化学製)100部に対して吸水性高分子を100部添加し

(8)

点があった。

実施例2

酢酸ビニル80gとアクリル酸メチル40gに重合開始剤としてベンゾイルペルオキシド0.5gを加えこれを分散安定剤として部分ケン化ポリビニルアルコール3gとNaCl10gを含む水300ml中に分散せしめ、65℃で6時間懸濁重合した。

この共重合体88gを200mlのメタノールと10mlの水および5NのNaOH40mlからなるケン化液中に懸濁し、25℃で1時間ケン化反応を行なったのち更に65℃に昇温して5時間ケン化反応を行なった。メタノールで充分に洗浄したのち減圧乾燥することによって20μないし300μの粒径を有する球状の乾燥ケン化物88gをえた。吸水倍率は750g/gであった。

このようにしてえられた吸水性高分子をエチレンプロピレンゴム(エヌブレン® 501A)100部に対して100部添加して表2に示す配

(10)

第 2 表

| | 本発明 | 対照 |
|-----------------|---------------|----------------------|
| エスプレン® 501 A | 100 部 | 100 部 |
| 亜鉛 華 | 5 | 5 |
| ステアリン酸 | 1 | 1 |
| PET カーボン | 40 | 40 |
| サンバー 2280 | 30 | 30 |
| (バラフィン系軟化剤) | | |
| テトラメチルウラルサルファイド | 1 | 1 |
| メルカブトベンゾチアゾール | 0.5 | 0.5 |
| シンクシブチルジオカーバメイト | 1 | 1 |
| イオウ | 0.7 | 0.7 |
| 吸水性高分子 | 100 | 100 |
| 吸水性高分子の粒度 | 75 μ | 200 μ |
| 吸水率 形 状 | 14.3 均一に膨潤 | 2.8 表面から吸水性高分子が脱落 |

(11)

(12)

実施例 3

実施例 2においてえられた吸水性高分子と塩化ビニル樹脂を用いて第3表に示す配合物をらいかい機で20分間混練した。得られたペーストゾルを紙上に300 μ に塗布し、120℃で1分間加熱し、半ゲル化せしめついで200℃で3分間加熱処理して発泡紙を得た。かくして得られた発泡紙の吸水率及び保水性は第3表に示す通りであった。

第 3 表

| | 本発明 | | | | 対照 |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 部 | 部 | 部 | 部 | |
| スマリット® P _x NL (住友化学製 塩化ビニルペースト樹脂) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| DOP | 60 | 60 | 50 | 50 | 60 |
| アゾジカーボンアミド | 3 | 3 | 8 | 8 | 3 |
| KF-80A-8 (共同薬品製 複合安定剤) | 2 | 2 | 4 | 4 | 2 |
| 吸水性高分子 | 10 | 20 | 10 | 20 | 0 |
| 発泡倍率 | 5.8 | 5.1 | 9.4 | 9.3 | 1 |
| 吸水率(%) | 2.4 | 3.5 | 2.5 | 3.7 | 1 |
| 保水率(%) | 2.2 | 3.1 | 2.1 | 3.4 | 1 |

この発泡紙は結露防止用壁材として使用できる。

(13)

(14)

実施例 4

重合槽中に水 200 ml を仕込みポリビニルアルコール（重合度 1750、ケン化度 8.8%）10 g を加えて攪拌しながら溶解させる。

過硫酸カリウム 0.135 g を加え、さらにアクリル酸 16.4 g を加え攪拌しながら 60 ℃で 1 時間重合する。

重合後、重合液をメタノール 1000 ml、水 1000 ml の溶液にカセイソーダ 13.5 g を溶解させた溶液に加えると沈殿が生じる。その沈殿を集めて 80 ℃で 5 時間減圧乾燥し、熱処理をした。120 ℃の熱風で 1 時間処理することによって吸水率 709 倍の吸水性高分子を得た。

これをジェットミルによって粉碎し、粒度 80 μ 以下の微粉状吸水性高分子を得た。

この微粉状吸水性高分子をエチレン-酢酸ビニル共重合体（エバテート® R 5011、住友化学製）に室温で 10 分間ロール混練したのち、プレス成形し 3 mm 厚のシートを得た。物性値を第 4 表に示す。

吸水後のシートは均一に膨潤し、止水剤や結露防止用樹脂として使用出来る。

第 4 表

| 微粉状吸水性高分子添加量 (wt %) | 20 | 40 | 60 |
|------------------------|----------------------------|----|----|
| 吸水率 (g/g) | 15 | 30 | 50 |
| 保水率 (g/g) | 10 | 27 | 45 |
| 吸水後の形状 | 吸水性高分子の脱落なく良好な表面を有した均一な膨潤体 | | |

(15)

(16壳)